

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146319

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl. C09J163/00
C09J 7/00
C09J 7/02
C09J171/12
H05K 3/46

(21)Application number : 2000-345067 (71)Applicant : THREE M INNOVATIVE
PROPERTIES CO

(22)Date of filing : 13.11.2000 (72)Inventor : KAWATE KOICHIRO
ISHII SHIGEYOSHI
SHIMADA HIROSHI

(54) THERMOSETTING ADHESIVE AND ADHESIVE FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonionic thermosetting adhesive capable of exhibiting temporary adhesion prior to thermosetting and excellent heat resistance after the thermosetting and an adhesive film using the thermosetting adhesive.

SOLUTION: This thermosetting adhesive has 5-80 wt.% content of a caprolactone-modified epoxy resin and 80-5 wt.% content of a phenoxy resin in the thermosetting adhesive comprising an epoxy resin containing the caprolactone-modified epoxy resin, a curing agent for the epoxy resin and the phenoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

AN 2002:384430 CAPLUS
 DN 136:387163
 ED Entered STN: 23 May 2002
 TI Thermosetting epoxy resin adhesive composition for multilayered electric circuit board and adhesive film made from the same
 IN Kawade, Koichiro; Ishii, Eibi; Shimada, Hiroshi
 PA 3M Innovative Properties Co., USA
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09J163-00
 ICS C09J007-00; C09J007-02; C09J171-12; H05K003-46
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 76
 FAN.CNT 1

| PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|----------------|------|----------|-----------------|--------------|
| JP 2002146319 | A | 20020522 | JP 2000-345067 | 20001113 <-- |
| JP 2000-345067 | | 20001113 | | |

CLASS

| PATENT NO. | CLASS | PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES |
|---------------|-------|---|
| JP 2002146319 | ICM | C09J163-00 |
| | ICS | C09J007-00; C09J007-02; C09J171-12; H05K003-46 |
| | IPCI | C09J0163-00 [ICM,7]; C09J0007-00 [ICS,7]; C09J0007-02 [ICS,7]; C09J0171-12 [ICS,7]; C09J0171-00 [ICS,7,C*]; H05K0003-46 [ICS,7] |
| | IPCR | C09J0007-00 [I,A]; C09J0007-00 [I,C*]; C09J0007-02 [I,A]; C09J0007-02 [I,C*]; C09J0163-00 [I,A]; C09J0163-00 [I,C*]; C09J0171-00 [I,C*]; C09J0171-12 [I,A]; H05K0003-46 [I,A]; H05K0003-46 [I,C*] |

AB The composition comprises a caprolactone-modified epoxy resin, a curing agent, and a phenoxy resin. Thus a composition was made from a mixture of Pheno

Tohto

YP 50S 50, DER 332 30, Placel G 402 20, and dicyandiamide 2.91 parts.

ST thermosetting epoxy resin adhesive film; caprolactone modified epoxy resin adhesive; elec circuit board adhesive film

IT Adhesive films

Printed circuit boards

(thermosetting epoxy resin adhesive composition and adhesive film made from the same)

IT Phenoxy resins

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(thermosetting epoxy resin adhesive composition and adhesive film made from the same)

IT Plastics, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(thermosetting; thermosetting epoxy resin adhesive composition and adhesive film made from the same)

IT 427896-53-5P

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(2nd adhesive layer; thermosetting epoxy resin adhesive composition and adhesive film made from the same)

IT 427896-51-3P 427896-52-4P

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(thermosetting epoxy resin adhesive composition and adhesive film made from the same)

IT 141-32-2D, Butyl acrylate, polymers with phenoxy acrylate

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or

adhesive
capro-ep
phenoxy

DERWENT-ACC-NO: 2002-593730

DERWENT-WEEK: 200410

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting adhesive for adhesive film, comprises epoxy resin containing preset amount of caprolactone modified epoxy resin and phenoxy resin curing agent

PATENT-ASSIGNEE: 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [MINN]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0345067 (November 13, 2000) , 2002KR0013468 (March 13, 2002)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAINIPC |
|------------------------|--------------------|----------|-------|-------------|
| KR 2003073756 A | September 19, 2003 | N/A | 000 | C09J 163/10 |
| <u>JP 2002146319 A</u> | May 22, 2002 | N/A | 010 | C09J 163/00 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|-----------------|---------------|-------------------|
| KR2003073756A | N/A | 2002KR0013468 | March 13, 2002 |
| JP2002146319A | N/A | 2000JP0345067 | November 13, 2000 |

INT-CL (IPC): C09J007/00, C09J007/02 , C09J163/00 , C09J163/10 , C09J171/12 , H05K003/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002146319A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Thermosetting adhesive comprises epoxy resin containing 580 weight% (wt.%) of caprolactone modified epoxy resin and 895 wt.% of phenoxy resin curing agent with respect to the epoxy resin.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for adhesive film (3) comprising an adhesive layer (1) containing the thermosetting resin.

USE - For adhesive film (claimed).

ADVANTAGE - The adhesive film has excellent heat resistance and thermosetting property.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a sectional drawing of the adhesive film provided with the conductive layer.

Adhesive layer 1

Conductive layer 2

Adhesive film 3

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/3

TITLE-TERMS: THERMOSETTING ADHESIVE ADHESIVE FILM COMPRISE EPOXY RESIN CONTAIN PRESET AMOUNT CAPROLACTONE MODIFIED EPOXY RESIN PHENOXY RESIN CURE AGENT

DERWENT-CLASS: A21 A81 A85 G08 V04

CPI-CODES: A05-A01E3; A05-H06; A07-A03B; A08-D; A10-E07; A12-E01; G03-B02E; G03-B02E2;

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the adhesive film which used thermosetting adhesive and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] An electronic ingredient like a multilayer-interconnection plate is used for a note type personal computer, a cellular phone, or the electrical and electric equipment and electronic product like a digital camcorder in many cases for a miniaturization and lightweight-izing. A typical multilayer-interconnection plate is a build up substrate.

[0003] Drawing 1 is the sectional view showing the structure of a build up substrate roughly. The build up substrate 10 forms the outer layer circuit 14 which formed the insulating layer 12 and the wiring layer 13 by turns on the base substrate 11 (henceforth a "inner layer circuit") which consists of a conventional printed circuit board like a glass epoxy multilayer printed wiring board.

[0004] An insulating layer 12 and a wiring layer 13 may be formed using the adhesive film with copper foil generally called copper foil with resin as indicated by JP,7-202418,A and JP,7-202426,A.

[0005] The laminating of the adhesive film with copper foil is usually carried out to the base substrate 11 through a thermosetting adhesive layer. And a thermosetting adhesive layer forms a wiring layer 13 by the copper foil which forms an insulating layer 12, for example, remains partially on the thermosetting adhesive layer concerned with the subtractive process.

[0006] The typical adhesive film with copper foil is equipped with copper foil with the thickness of 25-40 micrometers, and the thermosetting adhesive layer prepared by the thickness of 50-80 micrometers on this copper foil. The adhesive film with copper foil pastes up thermosetting adhesive on copper foil in the shape of a layer, and is formed.

[0007] However, generally, cohesive force is low before hardening at hypoviscosity, and the thermosetting adhesive of an epoxy resin system does not show an adhesion operation. Therefore, if thermosetting adhesive is formed on the surface of copper foil without heating (with A-stage before hardening), the thermosetting adhesive layer obtained will become inadequate [the bond strength to copper foil, or the reinforcement of itself].

[0008] On the other hand, although the thermosetting adhesive layer obtained will become firm if heat hardening of the thermosetting adhesive is carried out in case it prepares on the surface of copper foil (B-stage), the melt viscosity also goes up. Therefore, in case an adhesive film with copper foil is used as an adhesive film, it is inferior to the temporary adhesive property under the conditions of not heating, and the processing stuck by pressure on elevated-temperature high-pressure conditions is needed. Consequently, adhesion becomes complicated and energy efficiency also worsens.

[0009] Generally, manufacture of an adhesive film with copper foil is performed by carrying out heating sticking by pressure of the thermosetting adhesive fabricated copper foil and in the shape of a layer moderately using a lamination roll etc., in order to balance the reinforcement of a thermosetting adhesive layer, and melt viscosity. However, it is difficult to control temperature, heating time, and a

[0010] Even if it does not heat, the adhesives of the type which carries out temporary adhesion only by sticking are also proposed. Typical temporary adhesive adhesives are hot melt adhesive and a pressure sensitive adhesive. However, these adhesives of generally applying to a scarce above-mentioned electronic ingredient at the thermal resistance to solder are not desirable.

[0012]

[0013]

[0014]

[0015] The epoxy resin contained in the thermosetting adhesive of this invention needs to contain a caprolactone modified epoxy resin. A caprolactone modified epoxy resin means what the 2nd class hydroxyl group of various EPIBISU type epoxy resins was made to react with a caprolactone, and gave the 1st class hydroxyl group of an end. As a caprolactone, epsilon-caprolactone is usually used. A caprolactone modified epoxy resin has the structure shown below.

[0016]

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \end{array} - \text{C}_2 \left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_2\text{H} - \text{C}_2 \right]_n - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{O} - \text{C}(\text{H}_2)_5 - \text{O} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

[0017] the weight per epoxy equivalent of a caprolactone modified epoxy resin -- 200-5000 -- it is preferably referred to as 1000-3000. The temporary adhesive property of thermosetting adhesive falls that this weight per epoxy equivalent is less than 200, and if 5000 is exceeded, thermal resistance will fall.

[0019] The caprolactone modified epoxy resin has the description that an elastic modulus is low and

cohesive force is high, and the epoxy resin containing it can show a temporary adhesive property like a binder with A-stage before hardening.

[0020] Consequently, even if it does not heat this thermosetting adhesive, it can be stuck to copper foil and an effectiveness target, can support copper foil, and it is very advantageous to mass production method of the above-mentioned adhesive film with copper foil. Moreover, even when it fabricates in the shape of a layer, the thickness change by the outflow of thermosetting adhesive decreases.

[0021] Furthermore, in the adhesive film which has the adhesives layer which changes with thermosetting adhesive, the melt viscosity of a thermosetting adhesive layer becomes it low that thermosetting adhesive is A-stage. Consequently, a thermosetting adhesive layer can embed the front face of a inner layer circuit, and the level difference (for example, irregularity) of a wiring layer without air bubbles.

[0022] Moreover, the epoxy resin before hardening is fusibility at an organic solvent like a methyl ethyl ketone. Consequently, by etching with a solvent that thermosetting adhesive is A-stage, a part of thermosetting adhesive layer can be removed, and the beer or the beer hall of an outer layer circuit required for the electrical installation between layers can be easily prepared now.

[0023] The amount of the caprolactone modified epoxy resin contained in the thermosetting adhesive of this invention is preferably made into 20 - 40 % of the weight five to 80% of the weight. Coherent [of an adhesives layer] and adhesion decline that the content of a caprolactone modified epoxy resin is less than 5 % of the weight, and if 80 % of the weight is exceeded, thermal resistance will fall.

[0024] The thermosetting adhesive of this invention can contain an epoxy resin like for example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, a fluorene epoxy resin, glycidyl amineresin, aliphatic series epoxy, bromination epoxy, or fluorination epoxy used commonly in addition to the above-mentioned caprolactone modified epoxy resin, unless the purpose and effectiveness of this invention are spoiled.

[0025] Especially the bisphenol A mold epoxy resin or a fluorene epoxy resin has the below-mentioned phenoxy resin and the compatibility which was very excellent, and can use it preferably.

[0026] The content of the epoxy resin of this common use is usually preferably carried out to to 40 % of the weight to 50 % of the weight. If the content of the epoxy resin of common use exceeds 50 % of the weight, the cohesive force of an adhesives layer will decline.

[0027] The curing agent to an epoxy resin is also contained in the thermosetting adhesive of this invention. It can react with an epoxy resin in warming or ordinary temperature by that, and heat curing of the thermosetting adhesive can be carried out.

[0028] Especially the class of curing agent is not limited. For example, curing agents, such as an amine curing agent, an acid anhydride, a cyanogen amide, an imidazole, a cationic polymerization catalyst, and a hydrazine compound, are available. Especially a cyanogen amide is desirable from a viewpoint which has the thermal stability in a room temperature (30 degrees C).

[0029] Usually, the curing agent is contained in this constituent only 0.1 to 30% of the weight. It is because it is in the inclination it to become insufficient hardening the amount of a curing agent as it is less than about 0.1 % of the weight, and it is in the inclination which spoils the property after heat curing on the other hand when about 30 % of the weight is exceeded. Suitably, the amount of a curing agent is 0.5 - 10 % of the weight.

[0030] Phenoxy resin is also further contained in the thermosetting adhesive of this invention. Phenoxy resin means Pori (hydroxy ether) of the shape of a chain guided from diphenol and epichlorohydrin, such as bisphenol A. This is thermoplastics, has the structure similar to the above-mentioned epoxy resin, and tends [comparatively] to dissolve it.

[0031] the molecular weight of phenoxy resin -- a weighted mean -- general -- 2,000-2,000,000 -- it is preferably referred to as 10,000-200,000. a number average -- general -- 1,000-1,000,000 -- it is preferably set to 5,000-100,000.

[0032] A commercial thing may be used as phenoxy resin. "YP50S" by Tohto Kasei Co., Ltd., "YP55", the "PAPHENTM" series marketed from Tomoe Engineering, "PKHMTM-30", "PKHCTM", "PKHCTM", "PKHHTM", "PKFETM", etc. are mentioned as the example of commercial phenoxy

resin.

[0033] Phenoxy resin is preferably contained in thermosetting adhesive in 40 - 20% of the weight of an amount 80 to 5% of the weight. If the amount of phenoxy resin is less than 5 % of the weight, it will become difficult to fabricate thermosetting adhesive in the shape of a film, and if it exceeds 80 % of the weight, the temporary adhesive property of thermosetting adhesive will fall.

[0034] Thus, unlike above-mentioned ionicity adhesives, the thermosetting adhesive of this invention is not distributing the core / shell particle of the ionomer containing an ion component. consequently, the thermosetting adhesive of this invention -- a hydrophilic property -- not having -- a conductor -- the migration of the copper ion between circuits is prevented and the insulating layer excellent in electrical installation dependability is formed.

[0035] In addition, the thermosetting adhesive of this invention may be made to contain the component and additive which are usually used for the adhesives for electronic parts. For example, the thermosetting adhesive of this invention may be made to distribute a conductive particle. In such a case, thermosetting adhesive becomes usable as a touch-down ingredient or an electromagnetic-compatibility (Electro Magnetic Interference: EMI) cure ingredient.

[0036] The thermosetting adhesive of this invention can be fabricated in the shape of a layer, and can be used as an adhesive film. Generally, this shaping coats the solution which dissolved in the organic solvent and obtained thermosetting adhesive on a base material, and is performed by the approach of drying. What is necessary is just to perform coating with a knife coating method, the roll coating method, a die coating method, etc. Generally 1-50 micrometers of thickness of the layer of thermosetting adhesive are preferably set to 5-30 micrometers. However, when the thickness of the layer of thermosetting adhesive exceeds 50 micrometers, an adhesive film is prepared with a lamination process.

[0037] As a base material, a polyimide film, polyester film, an aramid film, etc. are used in that case. Moreover, the film of a metal like sus, aluminum, and copper is sufficient as a base material. A base material may use what carried out exfoliation processing of the front face. As an organic solvent used for coating, a methyl ethyl ketone, lower alcohol (for example, a methanol, ethanol), toluene, ethyl acetate, such mixture, etc. are mentioned.

[0038] Drawing 2 is the sectional view having shown roughly the adhesive film with a conductive layer of this invention. The adhesive film 3 with a conductive layer of illustration has the adhesives layer 1 which changes with the thermosetting adhesive of this invention, and the conductive layer 2 (for example, copper foil) prepared on this adhesives layer.

[0039] The adhesive film with copper foil is producible according to the 1 common-use technique described below.

[0040] First, after preparing the thermosetting adhesive of this invention, this is coated on a base material (for example, polyimide film), and a thermosetting adhesive layer is formed. And copper foil is stuck on a thermosetting adhesive layer, and an adhesive film with copper foil is obtained. This lamination is performed for example, with a heat lamination process.

[0041] Production of an adhesive film with copper foil can undo a roll-like base material, and can form a thermosetting adhesive layer on the front face, and the continuous process of winding up the copper foil supplied to this from a roll as lamination and a layered product can perform it.

[0042] Moreover, copper foil can be thinned to about 1 micrometer by half etching between this production process. Generally, the energy which whose precision of a circuit pattern improves, so that copper foil is thin, and beer formation of an outer layer circuit takes, so that copper foil is thin is also reduced.

[0043] Therefore, this approach is very effective at the point that an ultra-thin adhesive film with copper foil can be easily manufactured using the copper foil cheap in comparison generally marketed, without using expensive ultra-thin copper foil that it is hard to treat.

[0044] Below, the manufacture approach of a build up substrate of having used the above-mentioned adhesive film with copper foil is explained. This adhesive film with copper foil is useful although a build up substrate is manufactured using a subtractive process.

[0045] drawing 3 -- especially -- an insulating substrate -- a conductor -- it is the sectional view showing

[0046] First, the base substrate 11 is prepared (refer to drawing 3 (a)). Next, the laminating of the adhesive film 3 with copper foil is carried out to the both sides of a base substrate (refer to drawing 3 (b)). Here, the adhesive film with copper foil is used without stiffening the thermosetting adhesive layer 1 (with A-stage). At this time, the thermosetting adhesive layer 1 is fixed to the front face of a base substrate based on that temporary adhesive property. That is, in the laminating of an adhesive film with copper foil, the thermocompression bonding process is unnecessary. Consequently, it becomes reducible [consumption of energy, such as power,].

[0048] Next, half etching removes a part of copper foil 2. And the exposed thermosetting adhesive layer is removed with etching by laser and the solvent by using the remainder of copper foil as a mask, and beer 4 is formed (refer to drawing 3 (c)).

[0050] And the remainder of copper foil can obtain an outer layer circuit with the wiring layer formed in the desired pattern by removing a garbage by etching (refer to drawing 3 (e)).

[0051] Moreover, if needed, the process from drawing 3 (b) to drawing 3 (e) can be repeated, and multilayering of an outer layer circuit can be attained. At this time, even if it does not impress elevated-temperature high pressure (a short time, in addition ** are good.), adhesive films with copper foil are fixed. Consequently, an outer layer circuit can be efficiently multilayered now (refer to drawing 3 (f)).

[0052] Moreover, the second thermosetting adhesive layer may be prepared as other operation gestalten of the adhesive film of this invention on the adhesives layer which changes with the thermosetting adhesive of this invention, and a bilayer mold adhesive film may be offered. As for the second thermosetting adhesive used for forming this second thermosetting adhesive layer, it is more desirable than the thermosetting adhesive of this invention to excel in the insulating property after heat curing.

[0053] The example of a thermosetting resin constituent desirable although used as the second thermosetting adhesive is indicated by Japanese Patent Application No. No. 326815 [11 to]. This thermosetting resin constituent is a formula [0054].

$$\left[\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{O} \right]_n$$

[0055] X is C (R)₂ among [type, R is a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 independently, respectively, and Y is a formula [0056].

[0057] It comes out, and it is the fluorene frame content radical of the structure shown, and n is a bigger integer than 10.] It is the thermosetting adhesive constituent which comes out and changes including the curing agent to the polyhydroxy ether of the structure shown, an epoxy resin, and an epoxy resin. An epoxy resin and a curing agent can use the thing of common use.

[0058] A bilayer mold adhesive film fabricates the second thermosetting adhesive in the shape of a layer first, and this is stuck with the adhesive film of this invention, and it can manufacture it. Shaping should

just perform the second thermosetting adhesive like the shaping approach of the thermosetting adhesive of this invention in the shape of a layer. 1-100 micrometers of thickness of the second thermosetting adhesive layer are usually preferably set to 5-50 micrometers. Lamination of the second thermosetting adhesive layer and the adhesive film of this invention is performed for example, with a heat lamination process.

[0059] If a bilayer mold adhesive film is used, the insulating property of an outer layer circuit can be strengthened by the second thermosetting adhesive layer, embedding the thermosetting adhesive layer of this invention equipped with the high fluidity in a inner layer circuit, and graduating a inner layer circuit.

[0060] In case a bilayer mold adhesive film manufactures a build up substrate using an additive process, it is useful. An additive process is the approach of forming a multilayer circuit with laser beam using the insulating material which consists of a thermosetting adhesive film.

[0061] In the adhesive film used with this additive process, it is required to be compatible in the high fluidity at the time of the embedding of a inner layer circuit and the insulating property (a high glass transition point (T_g), a low dielectric constant, fire retardancy, stress relaxation nature, and outstanding EMI (Electronic Magnetic Interference) property) which excelled after heat curing.

[0062] As mentioned above, the thermosetting adhesive layer of this invention is excellent in the fluidity of the thermosetting resin with which it fills between the circuits at the time of the embedding of a inner layer circuit since melt viscosity is low. Consequently, since melt viscosity can embed a circuit easily low and a bilayer mold adhesive film has temporary sticking-by-pressure nature, after pressing it for a short time, it can also carry out a post cure within oven. Moreover, the second thermosetting adhesive layer prepared on the thermosetting adhesive layer of this invention is excellent in the insulating property after heat curing.

[0063] Consequently, without making heat press conditions severe, the second thermosetting adhesive layer excellent in properties, such as high T_g and a rate of a low dielectric constant, can cover the thermosetting adhesive top of this invention embedded between circuits, and the connection dependability by beam can be guaranteed. Furthermore, by distributing the thickness of each class suitably, it excels in embedding nature, and there is little thickness change by outflow and it becomes possible [demonstrating the engine performance excellent also in the property as an insulating material].

[0064]

[Example] Hereafter, this invention is explained according to an example. However, this invention is not limited to these. In an example, the "section" is weight criteria.

[0065] According to the production table 1 of an adhesive film, specified quantity combination of the curing agent of phenoxy resin (Tohto Kasei, YP50S) with the number average molecular weight of 11,800, a PORIKAPUROKAKUTON modified epoxy resin (Daicel Chemical Industries, G402) with the weight per epoxy equivalent of 1340, an epoxy resin (Dow Chemical Japan, DER332) with the weight per epoxy equivalent of 174, and a dicyandiamide (DICY) was carried out, and the thermosetting adhesive of examples 1-4 was prepared. These heat-curing mold adhesives constituents were melted to the mixed solvent of a methyl ethyl ketone and a methanol, and the coating solution was obtained.

[0066] Moreover, the thermosetting adhesive and the coating solution of an example 5 were prepared like the above except having used phenoxy resin (Tohto Kasei, YP55) with the number average molecular weight of 9,760, and an epoxy resin (Tohto Kasei, YD128) with the weight per epoxy equivalent of 180 instead of the above-mentioned phenoxy resin (Tohto Kasei, YP50S) and an epoxy resin (Dow Chemical Japan, DER332).

[0067]

[Table 1]

| | YP50S | DER332 | G402 | DICY | |
|-------|-------|--------|------|--------|---------|
| 実施例 1 | 50 部 | 30 部 | 20 部 | 2.91 部 | |
| 実施例 2 | 40 部 | 30 部 | 30 部 | 2.91 部 | |
| 実施例 3 | 40 部 | 30 部 | 20 部 | 2.91 部 | PolyA=6 |
| 実施例 4 | 30 部 | 30 部 | 40 部 | 2.91 部 | |
| | YP55 | YD128 | G402 | DICY | |
| 実施例 5 | 50 部 | 30 部 | 20 部 | 2.0 部 | |

Phenoxy resin : YP50S, Tohto Kasei, number average molecular weight 11,800 YP55, Tohto Kasei, number-average-molecular-weight 9,760 epoxy resin : DER332, Dow Chemical Japan, Inc., weight per epoxy equivalent 174 YD128, Tohto Kasei, weight-per-epoxy-equivalent 180PCL-epoxy: G402, Daicel Chemical Industries, Ltd., and weight-per-epoxy-equivalent 1350DICY: dicyandiamide PolyA: n-butylacrylate/phenoxyacrylate=50/50 copolymer [0068] The adhesives layer which the whole surface of a PET film with a thickness of 25 micrometers was made to dry each coating solution of examples 1-5 for 20 minutes at 100 degrees C next after carrying out specified quantity spreading, and had the thickness of 30 micrometers was formed, and the adhesive film was obtained. The description of a film is shown in Table 2.

[0069]

[Table 2]

| | フィルム性状 |
|-------|-----------|
| 実施例 1 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例 2 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例 3 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例 4 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例 5 | 柔らかくてやや脆い |

[0070] Moreover, about examples 1 and 2, the adhesive film of an adhesives layer with the thickness of 25 micrometers was also produced.

[0071] After exfoliating the adhesives layer of the viscoelastic property examples 1-3 of an adhesive film from a PET film, it asked for the rate of dynamic viscoelasticity (η^*) as follows. First, the storage shearing modulus (G') and the loss shearing modulus (G'') were measured using dynamic viscoelasticity equipment ("RDAII" by REOMETO Rix Corp.), raising temperature at 5 degrees C/m from 60 degrees C by 260 degrees C under the angular velocity (ω) of 6.28 rad/sec. Based on the obtained measured value, the rate of dynamic viscoelasticity ($\eta^*=(G'^2+G''^2)^{1/2}/\omega$) was computed. The rate of dynamic viscoelasticity of each above-mentioned adhesive film in 100 degrees C, 110 degrees C, 120 degrees C, 130 degrees C, 140 degrees C, and 150 degrees C is shown in Table 3, respectively.

[0072]

[Table 3]

| | 100℃ | 110℃ | 120℃ | 130℃ | 140℃ | 150℃ |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 実施例 1 | 6600 | 4000 | 1800 | 1100 | 660 | 310 |
| 実施例 2 | 3200 | 1700 | 1000 | 560 | 340 | 200 |
| 実施例 3 | 3300 | 2020 | 900 | 440 | 240 | 130 |

[0073] Then, the adhesive film of examples 1 and 2 was heated at 150 degrees C for 3.5 hours, was

hardened at them, was fabricated to the plate which consists of the thickness of 1mm, a width of 10mm, and die length of 50mm, and measured the storage torsion elastic modulus (Y') and the loss torsion elastic modulus (Y'') as follows.

[0074] That is, it measured using the above-mentioned dynamic viscoelasticity equipment, respectively, raising temperature at 5 degrees C/m from 30 degrees C to 200 degrees C under the angular velocity (ω) of 6.28 rad/sec. And in the temperature from which Y'/Y'' ($=\tan\delta$) becomes max, it asked for the glass transition temperature of a plate, respectively. The storage shearing modulus (G') of the plate in 260 degrees C is shown with the glass transition temperature (T_g) of a plate in Table 4, respectively.

[0075]

[Table 4]

| | $T_g(^{\circ}\text{C})$ | $G'(\text{Pa})$ at 260°C |
|-------|-------------------------|--|
| 実施例 1 | 105 | $2.3\text{e}7$ |
| 実施例 2 | 105 | $2.0\text{e}7$ |

[0076] The following solder heat tests were performed about the adhesive film of the examples 1 and 2 with the thickness of 25 micrometers of solder heat tests.

[0077] First, the adhesive film was inserted in between, after sticking rolling copper foil ("SPCC-SB" by Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.) with the thickness of 25 micrometers, and a polyimide film ("Kapton V" by Du Pont) with the thickness of 25 micrometers, heat curing of the adhesive film was carried out at 150 degrees C for 2 hours, and the sample was obtained. Next, this sample was left under 30 degrees C / 60%RH (relative humidity) for 1 hour.

[0078] Then, turning copper foil caudad, the sample was dipped in the 260-degree C molten solder bath, and was left for 60 seconds. At this time, the existence of gassing from a sample was observed and success was given to the sample air bubbles are not accepted to be by viewing. The result of the solder heat test to each sample is shown in Table 5.

[0079]

[Table 5]

| | 半田耐熱 |
|-------|------|
| 実施例 1 | 合格 |
| 実施例 2 | 合格 |

[0080] About the adhesive film of the adhesive strength measurement examples 1-5, adhesive strength measurement was performed as follows. First, the above-mentioned adhesive film was stuck with rolling copper foil with a thickness of 25 micrometers.

[0081] And after carrying out thermocompression bonding of the above-mentioned adhesive film and the rolling copper foil for 60 seconds under the temperature of 120 degrees C, and 20kg/cm² pressure, they were left at the room temperature (30 degrees C) for 1 hour or more. And 180-degree peel strength which pulls a polyimide film at the rate of per minute 50mm, and is removed from an adhesive film was measured, and it asked for the initial adhesive strength of an adhesive film to rolling copper foil.

[0082] Moreover, after carrying out thermocompression bonding of another adhesive film for 60 seconds under the temperature of 120 degrees C, and the pressure of 20 kgf/cm², it heats at 150 degrees C for 2 hours, heat curing was carried out to them, and it was left at the room temperature for 1 hour or more. And it asked for the after [heat curing] adhesive strength of the adhesive film to rolling copper foil like the above.

[0083] The initial adhesive strength to the rolling copper foil of each above-mentioned adhesive film and after [heat curing] adhesive strength are shown in Table 6, respectively.

[0084]

[Table 6]

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|-------|-------------|---------------|
| 実施例 1 | 350 | 460 |
| 実施例 2 | 710 | 640 |
| 実施例 3 | 280 | 390 |
| 実施例 4 | 1230 | 450 |
| 実施例 5 | 150 | 850 |

[0085] Moreover, about the adhesive film of an example 1 - an example 3, and an example 5, it asked for the following initial adhesive strength and the following last adhesive strength to copper foil instead of said copper foil by the same measurement as the above, respectively. A result is shown in Tables 7-9.

[0086] (1) Rolling copper foil which has the thickness of 9 micrometer (Fukuda Metal Foil & Powder, VP)

[0087]

[Table 7]

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|-------|-------------|---------------|
| 実施例 1 | 230 | 640 |
| 実施例 2 | 400 | 640 |
| 実施例 3 | 300 | 660 |
| 実施例 5 | 200 | 670 |

[0088] (2) Electrolytic copper foil which has the thickness of 18 micrometer (Fukuda Metal Foil & Powder, CF-T9 BHV)

[0089]

[Table 8]

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|-------|-------------|---------------|
| 実施例 1 | 550 | 960 |
| 実施例 2 | 790 | 910 |
| 実施例 3 | 280 | 740 |
| 実施例 5 | 340 | 1260 |

[0090] (3) Electrolytic copper foil which has the thickness of 18 micrometer (Fukuda Metal Foil & Powder, CF-T9 HTE)

[0091]

[Table 9]

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|-------|-------------|---------------|
| 実施例 1 | 820 | 590 |
| 実施例 2 | 920 | 480 |
| 実施例 3 | 440 | 950 |
| 実施例 5 | 480 | 850 |

[0092] The solvent etching trial was performed as follows to the adhesive film of the solvent etching trial example 1. First, under the roll temperature of 100 degrees C, and 2m rate for /, this adhesive film

carried out the heat press with the rolling copper foil of 9-micrometer thickness, and obtained the adhesive film with copper foil.

[0093] Next, temporary adhesion of this adhesive film was carried out with the polyimide film with the thickness of 25 micrometers. And after carrying out the mask of the rolling copper foil in part with adhesive tape with a width of 5mm, the line with a width of 0.5mm was formed by dipping in the solvent which consists of 20% of the weight of a ferric-chloride water solution, and etching rolling copper foil.

[0094] Next, adhesive tape was removed from rolling copper foil, and rolling copper foil was washed with water with the adhesive film and the polyimide film. And when the methyl ethyl ketone (MEK) was sprayed on the adhesive film for about 1 minute, the adhesive film was able to be flushed completely and was able to be removed. And after drying for 30 minutes at 100 degrees C, the adhesive film was heated at 150 degrees C for 2 hours, and performed the hardening.

[0095] The bilayer mold adhesive film containing production of a bilayer mold adhesive film and the adhesive film of the evaluation example 1 was produced and evaluated as follows.

[0096] First, the second thermosetting adhesive was prepared according to Table 10. Next, after coating this second thermosetting adhesive on the above-mentioned polyimide film, it dried, and the second thermosetting adhesive layer which it has in 30-micrometer thickness was formed. It was checked that this second heat-curing resin layer shows the fire retardancy of a VTM plane 1 this in UL (Underwriters Laboratories) specification.

[0097]

[Table 10]

| | |
|---------|-------|
| YP55 | 60 部 |
| YD128 | 15 部 |
| YDB400 | 15 部 |
| AME-130 | 10 部 |
| DICY | 1.5 部 |

YDB400: A bromination epoxy resin, Tohto Kasei, a weight-per-epoxy-equivalent 400AME-130:5 antimony-oxide sol, 30% [0098] After carrying out thermocompression bonding of this second heat-curing resin layer to the adhesive film of the example 1 with the thickness of 30 micrometers for 60 seconds under the temperature of 120 degrees C, and 20kg/cm² pressure next, it was left at the room temperature (30 degrees C) for 1 hour or more.

[0099] This bilayer mold adhesive film asked for initial adhesive strength and after [heat curing] adhesive strength like the measurement of 180-degree peel strength mentioned above. Initial adhesive strength and the last adhesive strength were 120 gf/cm and 680 gf/cm, respectively.

[0100]

[Effect of the Invention] The adhesive film using the nonionic thermosetting adhesive and it which show the thermal resistance which was excellent in after heat curing in the temporary adhesive property was offered before heat curing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Thermosetting adhesive whose content of phenoxy resin the content of this caprolactone modified epoxy resin is 5 - 80 % of the weight in the thermosetting adhesive which changes including the epoxy resin containing a caprolactone modified epoxy resin, the curing agent to this epoxy resin, and phenoxy resin, and is 80 - 5 % of the weight.

[Claim 2] The adhesive film which has the adhesives layer which changes with thermosetting adhesive according to claim 1.

[Claim 3] The adhesive film with a conductive layer which has the adhesives layer which changes with thermosetting adhesive according to claim 1, and the conductive layer prepared on this adhesives layer.

[Claim 4] The bilayer mold adhesive film which has the adhesives layer which changes with thermosetting adhesive according to claim 1, and the second thermosetting adhesive layer prepared on this adhesives layer.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146319

(P2002-146319A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テコード*(参考) |
|--------------------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 9 J 163/00 | | C 0 9 J 163/00 | 4 J 0 0 4 |
| 7/00 | | 7/00 | 4 J 0 4 0 |
| 7/02 | | 7/02 | Z 5 E 3 4 6 |
| 171/12 | | 171/12 | |
| H 0 5 K 3/46 | | H 0 5 K 3/46 | S |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-345067(P2000-345067)

(22) 出願日 平成12年11月13日 (2000. 11. 13)

(71) 出願人 599056437

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター

(72) 発明者 川手 恒一郎

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

(72) 発明者 石井 榮美

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着剤及びそれを用いた接着剤フィルム

(57) 【要約】

【課題】 熱硬化前は仮接着性を、熱硬化後は優れた耐熱性を示す非イオン性の熱硬化性接着剤及びそれを用いた接着剤フィルムを提供すること。

【解決手段】 カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、該エポキシ樹脂に対する硬化剤と、フェノキシ樹脂と、を含んで成る熱硬化性接着剤において上記カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5～80重量%であり、フェノキシ樹脂の含有量が80～5重量%である熱硬化性接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、
該エポキシ樹脂に対する硬化剤と、
フェノキシ樹脂と、
を含んで成る熱硬化性接着剤において、
該カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5～80重量%であり、フェノキシ樹脂の含有量が80～5重量%である熱硬化性接着剤。

【請求項2】 請求項1に記載の熱硬化性接着剤で成る接着剤層を有する接着剤フィルム。

【請求項3】 請求項1に記載の熱硬化性接着剤で成る接着剤層と、該接着剤層の上に設けられた導電層とを有する導電層付き接着剤フィルム。

【請求項4】 請求項1に記載の熱硬化性接着剤で成る接着剤層と、該接着剤層の上に設けられた第二熱硬化性接着剤層とを有する二層型接着剤フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性接着剤及びそれを有した接着剤フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話又はデジタルビデオカメラのような電気・電子製品は、小型化、軽量化のため、多層配線板のような電子材料を使用することが多い。典型的な多層配線板はビルドアップ基板である。

【0003】図1は、ビルドアップ基板の構造を概略的に示す断面図である。ビルドアップ基板10は、ガラスエポキシ多層プリント配線板のような従来のプリント基板からなるベース基板11（以下、「内層回路」とも言う。）上に、絶縁層12と配線層13を交互に形成した外層回路14を設けたものである。

【0004】絶縁層12と配線層13は、特開平7-202418号公報及び特開平7-202426号公報に開示されているように、樹脂付き銅箔と一般に呼ばれる銅箔付き接着剤フィルムを使用して形成されることがある。

【0005】銅箔付き接着剤フィルムは、通常、熱硬化性接着剤層を介してベース基板11に積層される。そして、熱硬化性接着剤層は絶縁層12を形成し、例えばサブトラクティブ法によって当該熱硬化性接着剤層上に部分的に残存している銅箔で配線層13を形成する。

【0006】典型的な銅箔付き接着剤フィルムは、25～40μmの厚さをもった銅箔と、この銅箔上に50～80μmの厚さで設けられた熱硬化性接着剤層とを備えている。銅箔付き接着剤フィルムは銅箔に熱硬化性接着剤を層状に接着させて形成される。

【0007】しかしながら、一般にエポキシ樹脂系の熱硬化性接着剤は、硬化前は低粘度で凝集力が低く、接着

作用を示さない。従って、加熱しないで（硬化前のA-ステージのまま）熱硬化性接着剤を銅箔の表面に設けると、得られる熱硬化性接着剤層は銅箔に対する接着強度やそれ自体の強度が不十分となる。

【0008】他方、銅箔の表面に設ける際に熱硬化性接着剤を加熱硬化させると（B-ステージ）、得られる熱硬化性接着剤層は強固になるが、その溶融粘度も上昇する。従って、銅箔付き接着剤フィルムを接着剤フィルムとして使用する際には、非加熱条件下における仮接着性に劣り、高温高压条件で圧着する処理が必要となる。その結果、接着作業が煩雑となり、エネルギー効率も悪くなる。

【0009】一般に、銅箔付き接着剤フィルムの製造は、熱硬化性接着剤層の強度と溶融粘度とのバランスをとるため、銅箔及び層状に成形した熱硬化性接着剤をラミネートロール等を使用して適度に加熱圧着して行われている。しかしながら、かかる製造方法では、温度、加熱時間、及び圧力を適切に制御することが困難である。

【0010】加熱しなくても単に貼り合わせるだけで仮接着するタイプの接着剤も提案されている。典型的な仮接着性の接着剤は、ホットメルト接着剤と感圧接着剤である。しかし、これら接着剤は、一般に、半田に対する耐熱性に乏しく上述の電子材料へ適用することは好ましくない。

【0011】更に、熱硬化前に仮接着性を示す熱硬化性接着剤も知られている（T. Ashida, M. Ochi, K. Handa and J. Adhesion Sci. Technol., 12, 749 (1988)）。しかしながら、この接着剤は、イオン成分を含むアイオノマーのコア/シェル微粒子をエポキシ樹脂中に分散したイオン性接着剤である。このようなイオン性接着剤は親水性を有し、その結果、導体回路間の銅イオンのマイグレーションを促進し易く、絶縁層を形成するには信頼性に乏しい。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、熱硬化前は仮接着性を、熱硬化後は優れた耐熱性を示す非イオン性の熱硬化性接着剤及びそれを有した接着剤フィルムを提供することを目的とする。

【0013】

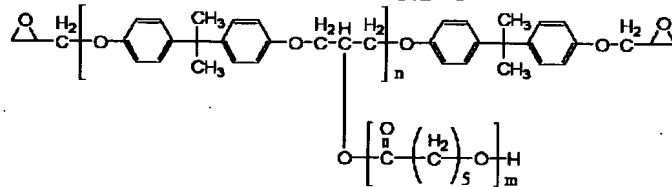
【課題を解決するための手段】本発明は、カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、該エポキシ樹脂に対する硬化剤と、フェノキシ樹脂とを含んで成る熱硬化性接着剤において、上記カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5～80重量%であり、フェノキシ樹脂の含有量が80～5重量%である熱硬化性接着剤を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0014】

【発明の実施の形態】エポキシ樹脂は、一般に、加温又は常温条件で硬化剤と反応して、三次元網目構造をもつ

た硬化物を形成することができる。この場合、エポキシ樹脂の硬化物は強度、耐熱性（特に半田耐熱性）及び絶縁性等に優れ、内層回路と接着してビルドアップ基板を形成する用途に適する。

【0015】本発明の熱硬化性接着剤に含まれるエポキシ樹脂は、カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含む必要がある。カプロラクトン変性エポキシ樹脂とは、エビビ*



[式中、m及びnは正の整数である。]をいう。

【0017】カプロラクトン変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は200～5000、好ましくは1000～3000とする。このエポキシ当量が200未満であると熱硬化性接着剤の仮接着性が低下し、5000を越えると耐熱性が低下する。

【0018】カプロラクトン変性エポキシ樹脂として、市販のものを用いてもよい。市販のカプロラクトン変性エポキシ樹脂の例には、ダイセル化学工業社製の「プラクセルG402」、「同GL61」、「同GL62」、「同G101」、「同G102」及び「同403X」等が挙げられる。

【0019】カプロラクトン変性エポキシ樹脂は弾性率が低く凝集力が高いという特徴を有しており、それを含んだエポキシ樹脂は硬化前のAステージのままで粘着剤と同様に、仮接着性を示すことができる。

【0020】その結果、この熱硬化性接着剤は、加熱しなくても銅箔と効果的に密着して銅箔を支持することができ、上記銅箔付き接着剤フィルムの大量生産に非常に有利である。また、層状に成形した場合でも熱硬化性接着剤の流れ出しによる膜厚変化が少なくなる。

【0021】更に、熱硬化性接着剤で成る接着剤層を有する接着剤フィルムにおいて、熱硬化性接着剤がAステージであると、熱硬化性接着剤層の溶融粘度が低くなる。その結果、熱硬化性接着剤層は内層回路の表面や配線層の段差（例えば凹凸）を気泡無く埋め込むことができる。

【0022】また、硬化前のエポキシ樹脂はメチルエチルケトンのような有機溶剤に可溶性である。その結果、熱硬化性接着剤がAステージであると溶剤でエッチングすることにより、熱硬化性接着剤層の一部を除去して、外層回路の層間電氣的接続に必要なビア又はビアホールを容易に設けることができるようになる。

【0023】本発明の熱硬化性接着剤に含まれるカプロラクトン変性エポキシ樹脂の量は、5～80重量%、好ましくは20～40重量%とする。カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満であると接着剤層※50

*スタイアの各種エポキシ樹脂の2級水酸基をカプロラクトンと反応させて末端1級水酸基を付与したものをいう。カプロラクトンとしては、通常はε-カプロラクトンが用いられる。カプロラクトン変性エポキシ樹脂は、例えば以下に示す構造を有する。

【0016】

【化1】

※の凝集性や粘着力が低下し、80重量%を越えると耐熱性が低下する。

【0024】本発明の熱硬化性接着剤は、本発明の目的と効果を損なわない限り、上記カプロラクトン変性エポキシ樹脂以外に、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フルオレンエポキシ樹脂、グリシジルアミン樹脂、脂肪族エポキシ、臭素化エポキシ又はフッ素化エポキシのような慣用されているエポキシ樹脂を含むことができる。

【0025】特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はフルオレンエポキシ樹脂は後述のフェノキシ樹脂と非常に優れた相溶性を有し、好ましく使用できる。

【0026】かかる慣用のエポキシ樹脂の含有量は、通常は50重量%まで、好ましくは40重量%までとする。慣用のエポキシ樹脂の含有量が50重量%を越えると接着剤層の凝集力が低下する。

【0027】本発明の熱硬化性接着剤には、エポキシ樹脂に対する硬化剤も含まれる。そのことにより加温又は常温でエポキシ樹脂と反応して熱硬化性接着剤を熱硬化させることができる。

【0028】硬化剤の種類は特に限定されない。例えばアミン硬化剤、酸無水物、ジシアンアミド、イミダゾール、カチオン重合触媒、ヒドラジン化合物等の硬化剤が利用可能である。特に、ジシアンアミドは室温（30℃）での熱的安定性を有する観点から望ましい。

【0029】通常、硬化剤は、0.1～30重量%だけこの組成物に含まれている。硬化剤の量が約0.1重量%未満であると硬化不足となる傾向にあり、一方、約30重量%を越えると熱硬化後の特性を損ねる傾向にあるからである。好適には、硬化剤の量は0.5～10重量%である。

【0030】本発明の熱硬化性接着剤には、更にフェノキシ樹脂も含まれる。フェノキシ樹脂とは、ビスフェノールAなどのジフェノールとエピクロロヒドリンとから誘導される鎖状のポリ（ヒドロキシエーテル）をいう。

これは、熱可塑性樹脂であり、前述のエポキシ樹脂と似た構造を有して比較的相溶し易い。

【0031】フェノキシ樹脂の分子量は重量平均で一般に2,000~2,000,000、好ましくは10,000~200,000とする。数平均では一般に1,000~1,000,000、好ましくは5,000~100,000となる。

【0032】フェノキシ樹脂としては、市販のものを採用してもよい。市販のフェノキシ樹脂の例には、東都化成社製の「YP50S」、「YP55」、巴工業から市販されている「PAPHENTM」シリーズ、「PKHMTM-30」、「PKHCTM」、「PKHCTM」、「PKHHTM」及び「PKFETM」等が挙げられる。

【0033】フェノキシ樹脂は、熱硬化性接着剤に80~5重量%、好ましくは40~20重量%の量で含まれる。フェノキシ樹脂の量が5重量%を下回ると熱硬化性接着剤をフィルム状に成形することが困難となり、80重量%を上回ると熱硬化性接着剤の仮接着性が低下する。

【0034】このように、本発明の熱硬化性接着剤は上述のイオン性接着剤と異なり、イオン成分を含むアイオノマーのコア/シェル微粒子を分散していない。その結果、本発明の熱硬化性接着剤は親水性を有さず、導体回路間の銅イオンのマイグレーションを防止して、電気的接続信頼性に優れた絶縁層を形成する。

【0035】この他にも、本発明の熱硬化性接着剤には、電子部品用接着剤に通常用いられる成分や添加剤を含有させてよい。例えば、本発明の熱硬化性接着剤には導電性粒子を分散させてもよい。このような場合、熱硬化性接着剤は接地材料や電磁干渉 (Electro Magnetic Interference: EMI) 対策材料として使用可能となる。

【0036】本発明の熱硬化性接着剤は、層状に成形して接着剤フィルムとして使用することができる。この成形は、一般には、熱硬化性接着剤を有機溶媒に溶解して得た溶液を支持体上にコーティングし、乾燥する方法で行なう。コーティングはナイフコーティング法、ロールコーティング法、及びダイコーティング法等により行えばよい。熱硬化性接着剤の層の厚さは一般に1~50 μ m、好ましくは5~30 μ mとする。但し、熱硬化性接着剤の層の厚さが50 μ mを超える場合は、ラミネーション法によって接着剤フィルムを調製する。

【0037】その際、支持体としては、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、及びアラミドフィルム等が用いられる。又、支持体はsus、アルミニウム、銅のような金属のフィルムでもよい。支持体は表面を剥離処理したものを採用してもよい。コーティングに用いる有機溶媒としては、メチルエチルケトン、低級アルコール (例えば、メタノール、エタノール)、トルエン、酢酸エチル、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0038】図2は、本発明の導電層付き接着剤フィル

ムを概略的に示した断面図である。図示の導電層付き接着剤フィルム3は、本発明の熱硬化性接着剤で成る接着剤層1と、該接着剤層の上に設けられた導電層2 (例えば、銅箔) とを有する。

【0039】銅箔付き接着剤フィルムは、例えば、つぎに述べる一慣用技法にしたがって作製することができる。

【0040】まず、本発明の熱硬化性接着剤を調製した後、これを支持体 (例えばポリイミドフィルム) 上にコーティングして熱硬化性接着剤層を形成する。それから、熱硬化性接着剤層に銅箔を貼り合わせて銅箔付き接着剤フィルムを得る。この貼り合わせは、例えば、熱ラミネーション法により行なう。

【0041】銅箔付き接着剤フィルムの作製は、ロール状の支持体を解いて、その表面上に熱硬化性接着剤層を形成し、これにロールから供給される銅箔を貼り合わせ、積層体として巻き上げるという連続工程により行なうことができる。

【0042】また、この製造工程の間に、ハーフエッチングにより1 μ m程度まで銅箔を薄化することができる。一般に、配線パターンの精度は銅箔が薄いほど向上し、また、銅箔が薄いほど外層回路のビア形成に要するエネルギーも低減する。

【0043】従って、この方法は扱いにくく高価な極薄の銅箔を使用せずに一般に市販されている比較的安価な銅箔を用いて、極薄の銅箔付き接着剤フィルムを容易に製造できる点で非常に有効である。

【0044】つぎに、上述の銅箔付き接着剤フィルムを用いたビルドアップ基板の製造方法について説明する。この銅箔付き接着剤フィルムは、例えばサブトラクティブ法を用いてビルドアップ基板を製造するのに有用である。

【0045】図3は、特に、絶縁基板に導体回路を備えた両面基板からなるベース基板から、サブトラクティブ法によってビルドアップ基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

【0046】まず、ベース基板11を用意する (図3 (a) 参照)。つぎに、ベース基板の両側には銅箔付き接着剤フィルム3を積層する (図3 (b) 参照)。ここで、銅箔付き接着剤フィルムは、熱硬化性接着剤層1を硬化させないで (A-ステージのまま) 使用する。このとき、熱硬化性接着剤層1はその仮接着性に基づき、ベース基板の表面に固定される。すなわち、銅箔付き接着剤フィルムの積層には、熱圧着工程は不要である。その結果、電力等のようなエネルギーの消費の削減が可能となる。

【0047】また、この熱硬化性接着剤層の溶融粘度は低く、大きな圧力を印加しなくても、ベース基板の表面や導体回路の段差を平滑化することができる。このことはビルドアップ基板の生産性の向上につながると考えら

れる。

【0048】つぎに、銅箔2の一部をハーフエッチングにより除去する。それから、銅箔の残部をマスクとして、露出した熱硬化性接着剤層を、レーザー及び溶剤によるエッチングをもって除去してビア4を形成する(図3(c)参照)。

【0049】つぎに、デスミア工程(図示せず)を経て、メッキにより銅箔とベース基板の導体回路とを電気的に接続する(図3(d)参照)。

【0050】それから、銅箔の残部は、不要部分をエッチングにより除去することにより所望のパターンに形成された配線層をもった外層回路を得ることができる(図3(e)参照)。

【0051】また、必要に応じて、図3(b)から図3(e)までの工程を繰り返して、外層回路の多層化を図ることができる。このとき、高温高圧を印加しなくても*

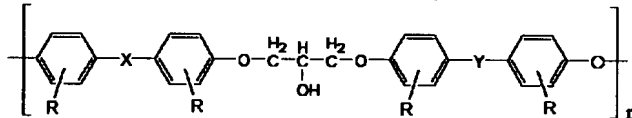
* (短時間加えてもよい。)銅箔付き接着剤フィルム同士が固定される。その結果、外層回路の多層化を効率的に行うことができるようになる(図3(f)参照)。

【0052】また、本発明の接着剤フィルムの他の実施形態として、本発明の熱硬化性接着剤で成る接着剤層の上に第二熱硬化性接着剤層を設けて二層型接着剤フィルムを提供してもよい。この第二熱硬化性接着剤層を形成するのに用いる第二熱硬化性接着剤は、本発明の熱硬化性接着剤よりも熱硬化後の絶縁特性に優れていることが好ましい。

【0053】第二熱硬化性接着剤として用いるのに好ましい熱硬化性樹脂組成物の例は、例えば、特願平11-326815号に記載されている。この熱硬化性樹脂組成物は、式

【0054】

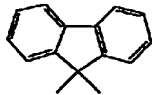
【化2】



【0055】[式中、XはC(R)₂であり、Rはそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~3のアルキル基であり、Yは式

【0056】

【化3】



【0057】で示される構造のフルオレン骨格含有基であり、nは10より大きな整数である。]で示される構造のポリヒドロキシエーテル、エポキシ樹脂、及びエポキシ樹脂に対する硬化剤を含んで成る熱硬化性接着剤組成物である。エポキシ樹脂及び硬化剤は慣用のものを用いることができる。

【0058】二層型接着剤フィルムは、まず第二熱硬化性接着剤を層状に成形し、これを本発明の接着剤フィルムと貼り合わせて製造することができる。第二熱硬化性接着剤を層状に成形は、本発明の熱硬化性接着剤の成形方法と同様に行なえばよい。第二熱硬化性接着剤層の厚さは通常1~100μm、好ましくは5~50μmとする。第二熱硬化性接着剤層と本発明の接着剤フィルムとの貼り合せは、例えば、熱ラミネーション法により行なう。

【0059】二層型接着剤フィルムを用いると、高い流動性を備えた本発明の熱硬化性接着剤層を内層回路に埋め込んで内層回路を平滑化しながら、外層回路の絶縁特性は第二熱硬化性接着剤層により強化することができる。

【0060】二層型接着剤フィルムは、例えばアディテ

※イブ法を用いてビルドアップ基板を製造する際に有用である。アディティブ法は、熱硬化性接着剤フィルムからなる絶縁材料を用いてレーザービアにより多層回路を形成する方法である。

【0061】このアディティブ法で用いる接着剤フィルムでは、内層回路の埋め込み時における高い流動性、及び熱硬化後の優れた絶縁特性(高ガラス転移点(Tg)、低誘電率、難燃性、応力緩和性、及び優れたEMI(Electronic Magnetic Interference)特性)を両立することが必要である。

【0062】上述したように、本発明の熱硬化性接着剤層は溶融粘度が低いので、内層回路の埋め込み時における回路間を埋める熱硬化性樹脂の流動性に優れる。その結果、二層型接着剤フィルムは、溶融粘度が低く容易に回路を埋め込むことができ、仮圧着性があるので短時間でプレスした後に、オープン内でポストキュアすることも可能である。また、本発明の熱硬化性接着剤層の上に設けられた第二熱硬化性接着剤層は熱硬化後の絶縁特性に優れている。

【0063】その結果、熱プレス条件を過酷にすることなく、回路間に埋め込まれた本発明の熱硬化性接着剤の上を高Tgや低誘電率率といった特性に優れた第二熱硬化性接着剤層がカバーして、ビアによる接続信頼性を保証することができる。更に、各層の厚さを適当に配分することで、埋め込み性に優れ、流れ出しによる膜厚変化が少なく、絶縁材料としての特性にも優れた性能を発揮することが可能となる。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例にしたがって説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。実施例に

において、「部」は重量基準である。

【0065】接着剤フィルムの作製

表1にしたがい、11,800の数平均分子量をもったフェノキシ樹脂（東都化成、YP50S）、1340のエポキシ当量をもったポリカプロカトン変性エポキシ樹脂（ダイセル化学工業、G402）、174のエポキシ当量をもったエポキシ樹脂（ダウ・ケミカル日本、DER332）及びジシアジアミド（DICY）の硬化剤を所定量配合して、実施例1～4の熱硬化性接着剤を調製した。これらの熱硬化型接着剤組成物をメチルエチルケトンとメタノールの混合溶媒に溶かしコーティング*

*溶液を得た。

【0066】また、前述のフェノキシ樹脂（東都化成、YP50S）及びエポキシ樹脂（ダウ・ケミカル日本、DER332）の代わりに、9,760の数平均分子量をもったフェノキシ樹脂（東都化成、YP55）と180のエポキシ当量をもったエポキシ樹脂（東都化成、YD128）を使用した以外は上記と同様にして実施例5の熱硬化性接着剤及びコーティング溶液を調製した。

【0067】

【表1】

| | YP50S | DER332 | G402 | DICY | |
|------|-------|--------|------|-------|---------|
| 実施例1 | 50部 | 30部 | 20部 | 2.91部 | |
| 実施例2 | 40部 | 30部 | 30部 | 2.91部 | |
| 実施例3 | 40部 | 30部 | 20部 | 2.91部 | PolyA=6 |
| 実施例4 | 30部 | 30部 | 40部 | 2.91部 | |
| | YP55 | YD128 | G402 | DICY | |
| 実施例5 | 50部 | 30部 | 20部 | 2.0部 | |

フェノキシ樹脂： YP50S、東都化成、数平均分子量11,800

YP55、東都化成、数平均分子量9,760

エポキシ樹脂： DER332、ダウ・ケミカル日本株式会社、エポキシ当量1

74

YD128、東都化成、エポキシ当量180

PCl-エポキシ： G402、ダイセル化学工業株式会社、エポキシ当量1350

DICY： ジシアジアミド

PolyA： n-butylacrylate/phenoxyacrylate=50/50共重合体

【0068】つぎに、実施例1～5の各コーティング溶液を厚さ25μmのPETフィルムの一面に所定量塗布した後100℃で20分間乾燥させて30μmの厚さをもった接着剤層を形成し、接着剤フィルムを得た。フィルムの性状を表2に示す。

【0069】

【表2】

| | フィルム性状 |
|------|-----------|
| 実施例1 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例2 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例3 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例4 | 柔らかくて丈夫 |
| 実施例5 | 柔らかくてやや強い |

【0070】また、実施例1及び2については、25μ※

30※mの厚さをもった接着剤層の接着剤フィルムも作製した。

【0071】接着剤フィルムの粘弾性特性

実施例1～3の接着剤層をPETフィルムから剥離した後、つぎのようにして動的粘弾性率(η^*)を求めた。まず、貯蔵ずり弾性率(G')及び損失ずり弾性率(G'')を、動的粘弾性装置（レオメトリックス社製「RDAI I」）を用い、6.28rad/secの角速度(ω)の下で、毎分5℃で温度を60℃から260℃までに上げながら測定した。得られた測定値に基づいて、動的粘弾性率($\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} / \omega$)を算出した。表3には、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃及び150℃における上記各接着剤フィルムの動的粘弾性率をそれぞれ示す。

【0072】

【表3】

1 1

| | 100℃ | 110℃ | 120℃ | 130℃ | 140℃ | 150℃ |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 実施例 1 | 6600 | 4000 | 1800 | 1100 | 660 | 310 |
| 実施例 2 | 3200 | 1700 | 1000 | 560 | 340 | 200 |
| 実施例 3 | 3300 | 2020 | 900 | 440 | 240 | 130 |

1 2

【0073】その後、実施例1及び2の接着剤フィルムは、150℃に3.5時間加熱して硬化して、1mmの厚さ、10mmの巾及び50mmの長さからなる板状体に成形し、つぎのように貯蔵捻じり弾性率(Y')及び損失捻じり弾性率(Y'')を測定した。

【0074】すなわち、前述の動的粘弾性装置を用い、6.28rad/secの角速度(ω)の下で、毎分5℃で温度を30℃から200℃まで上げながらそれぞれ測定した。それから、板状体のガラス転移温度を、 $Y'/Y'' (= \tan \delta)$ が最大になる温度においてそれぞれ求めた。表4には、板状体のガラス転移温度(Tg)と、260℃における板状体の貯蔵ずり弾性率(G')をそれぞれ示す。

【0075】

【表4】

| | Tg(℃) | G'(Pa) at 260℃ |
|-------|-------|----------------|
| 実施例 1 | 105 | 2.3e7 |
| 実施例 2 | 105 | 2.0e7 |

【0076】半田耐熱試験

25 μ mの厚さをもった実施例1及び2の接着剤フィルムについて、つぎのような半田耐熱試験を行った。

【0077】まず、接着剤フィルムを間に挟んで、25 μ mの厚さをもった圧延銅箔(日本製箔社製「SPCC-SB」と25 μ mの厚さをもったポリイミドフィルム(デュボン社製「Kapton VI」とを貼り合わせた後、接着剤フィルムを150℃で2時間熱硬化させて、試料を得た。つぎに、この試料を、30℃/60%RH(相対湿度)下で1時間放置した。

【0078】その後、銅箔を下方に向けながら、試料を260℃の溶融半田浴に浸して60秒間放置した。この*

*とき、試料からの気泡発生の有無を観察し、目視により気泡が認められない試料に対して合格を付与した。表5には、各試料に対する半田耐熱試験の結果を示す。

【0079】

【表5】

| | 半田耐熱 |
|-------|------|
| 実施例 1 | 合格 |
| 実施例 2 | 合格 |

【0080】接着力測定

実施例1～5の接着剤フィルムについて、接着力測定をつぎのように行った。まず、上記接着剤フィルムを、25 μ mの厚さの圧延銅箔と貼り合わせた。

【0081】それから、上記接着剤フィルムと圧延銅箔とを、120℃の温度、20kg/cm²の圧力の下で60秒間熱圧着した後、室温(30℃)で1時間以上放置した。それから、ポリイミドフィルムを毎分50mmの速度で引っ張って接着剤フィルムから剥がす180度剥離強度の測定を行なって、圧延銅箔に対する接着剤フィルムの初期接着力を求めた。

【0082】また、別の接着剤フィルムを120℃の温度、20kgf/cm²の圧力の下で60秒間熱圧着した後、150℃に2時間加熱して熱硬化させ、室温で1時間以上放置した。それから、上記と同様にして圧延銅箔に対する接着剤フィルムの熱硬化後接着力を求めた。

【0083】表6には、上記各接着剤フィルムの圧延銅箔に対する初期接着力及び熱硬化後接着力をそれぞれ示す。

【0084】

【表6】

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|-------|-------------|---------------|
| 実施例 1 | 350 | 450 |
| 実施例 2 | 710 | 540 |
| 実施例 3 | 280 | 390 |
| 実施例 4 | 1230 | 450 |
| 実施例 5 | 150 | 850 |

【0085】また、実施例1～実施例3と実施例5の接着剤フィルムについては、前記銅箔の代わりに下記の銅箔に対する初期接着力及び最終接着力を、上記と同様の測定によりそれぞれ求めた。結果を表7～9に示す。 ※50

※【0086】(1)9 μ mの厚さを有する圧延銅箔(福田金属箔粉工業、VP)

【0087】

【表7】

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|------|-------------|---------------|
| 実施例1 | 230 | 640 |
| 実施例2 | 400 | 640 |
| 実施例3 | 300 | 660 |
| 実施例5 | 200 | 670 |

【0088】(2) 18 μ mの厚さを有する電解銅箔
(福田金属箔粉工業、CF-T9 BHV)

* 【0089】

* 【表8】

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|------|-------------|---------------|
| 実施例1 | 550 | 960 |
| 実施例2 | 790 | 910 |
| 実施例3 | 280 | 740 |
| 実施例5 | 340 | 1280 |

【0090】(3) 18 μ mの厚さを有する電解銅箔
(福田金属箔粉工業、CF-T9 HTE)

※ 【0091】

※ 【表9】

| | 初期接着力(g/cm) | 熱硬化後接着力(g/cm) |
|------|-------------|---------------|
| 実施例1 | 820 | 590 |
| 実施例2 | 920 | 480 |
| 実施例3 | 440 | 950 |
| 実施例5 | 480 | 850 |

【0092】溶剤エッチング試験

実施例1の接着剤フィルムに対して、溶剤エッチング試験をつぎのように行った。まず、この接着剤フィルムは、ロール温度100℃、2m/分の速度の下で、9 μ mの厚の圧延銅箔と熱プレスして銅箔付き接着剤フィルムを得た。

【0093】つぎに、この接着剤フィルムを、25 μ mの厚さをもったポリイミドフィルムと仮接着した。それから、圧延銅箔を5mmの巾をもった粘着テープで一部マスクした後、20重量%の塩化第二鉄水溶液からなる溶剤に浸して圧延銅箔をエッチングすることにより、0.5mmの巾の線を形成した。

【0094】つぎに、粘着テープを圧延銅箔から剥がし、接着剤フィルム及びポリイミドフィルムと共に、圧延銅箔を水で洗浄した。それから、メチルエチルケトン(MEK)を接着剤フィルムに約1分間吹き付けたところ、接着剤フィルムを完全に洗い流し除去することができた。それから、接着剤フィルムは、100℃で30分間の乾燥した後、150℃で2時間加熱してその硬化を行なった。

【0095】二層型接着剤フィルムの作製及び評価

実施例1の接着剤フィルムを含む二層型接着剤フィルムをつぎのように作製及び評価した。

【0096】まず、表10にしたがって第二熱硬化性接着剤を調製した。つぎに、この第二熱硬化性接着剤を前★50

★述のポリイミドフィルム上にコーティングした後乾燥して、30 μ mの厚さを有する第二熱硬化性接着剤層を形成した。この第二熱硬化樹脂層はUL (Underwriters Laboratories) 規格においてVTM1相当の難燃性を示すことが確認された。

【0097】

【表10】

| | |
|---------|------|
| YP55 | 60部 |
| YD128 | 15部 |
| YDB400 | 15部 |
| AME-130 | 10部 |
| DICY | 1.5部 |

40 YDB400: 臭素化エポキシ樹脂、東都化成、エポキシ当量400

AME-130: 5酸化アンチモンゾル、30%

【0098】つぎに、この第二熱硬化樹脂層を、30 μ mの厚さをもった実施例1の接着剤フィルムと、120℃の温度、20kg/cm²の圧力の下で60秒間熱圧着した後、室温(30℃)で1時間以上放置した。

【0099】この二層型接着剤フィルムは、上述した180度剝離強度の測定と同様にして初期接着力及び熱硬化後接着力を求めた。初期接着力及び最終接着力はそれぞれ120gf/cm及び680gf/cmであった。

【0100】

【発明の効果】熱硬化前は仮接着性を、熱硬化後は優れた耐熱性を示す非イオン性の熱硬化性接着剤及びそれを用いた接着剤フィルムが提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ビルドアップ基板の構造を概略的に示す断面図である。

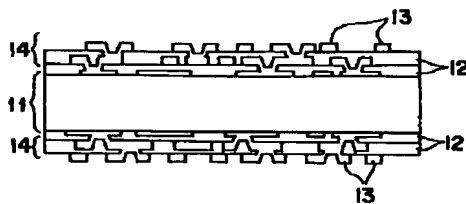
【図2】 本発明の導電層付き接着剤フィルムを概略的に示した断面図である。

【図3】 サブトラクティブ法によってビルドアップ基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

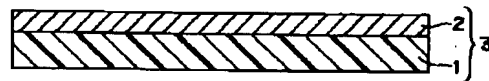
【符号の説明】

- 1…接着剤層、
2…導電層、
3…銅箔付き接着剤フィルム
4…ビア、
10…ビルドアップ基板、
11…ベース基板。

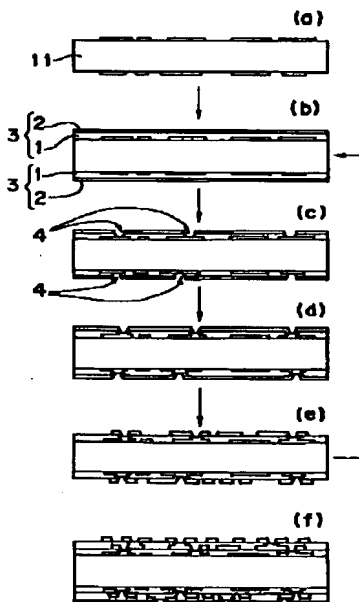
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H05K 3/46

識別記号

FI

H05K 3/46

テマコード(参考)

B

(72)発明者 嶋田 弘志

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友

スリーエム株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA02 AA11 AA13 AB05 CA06
CA08 CC02 CC03 FA05 FA08
4J040 EC331 EC332 EE061 EE062
JA09 JB02 KA16 LA01 LA06
LA08 MA10 NA19 NA20 PA20
5E346 AA16 CC08 CC09 CC32 DD12
DD32 EE33 EE38 HH18